

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung DE 102 18 418.6 über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 18 418.6

**Anmeldetag:** 24. April 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Wässrige Polymerdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Vinylaromaten und Butadien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier

**IPC:** C 08 F 236/10, C 08 F 212/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 24. April 2002 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 18. April 2007  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hoß



Wäßrige Polymerdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Vinylaromaten und Butadien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier

5

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Polymerdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Vinylaromaten und Butadien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier.

Die Verwendung wäßriger Polymerdispersionen als Leimungsmittel und als Beschichtungsmittel für Papier ist bereits bekannt. Auch die Verwendung von Stärke und/oder Stärkederivaten zur Stabilisierung der Polymerteilchen solcher Leimungsmittel ist in der Literatur beschrieben. So wird beispielsweise in der JP-A-58/115,196 die Herstellung von Pfropfcopolymerisaten beschrieben, die durch Polymerisieren von 5-85 Gew.-% Styrol und 2-50 Gew.-% (Meth)acrylaten in Gegenwart von wasserlöslichen Polymeren, wie Stärke, erhältlich sind. Die so herstellbaren wäßrigen Dispersionen werden als Leimungsmittel für Papier verwendet.

Aus der EP-A-0 257 412 sind Leimungsmittel für Papier bekannt, die durch Polymerisieren einer Monomermischung von 20-65 Gew.-% Acrylnitril, 80-35 Gew.-% mindestens eines Acrylsäureesters und von 0-10 Gew.-% anderer ethylenisch ungesättigter Monomere in wässriger Phase in Gegenwart einer abgebauten Stärke mit einer reduzierten Viskosität von 0,12-0,5 dl/g und Redoxinitiatoren erhältlich sind.

Nach der Lehre der EP-A-0 276 770 werden Leimungsmittel auf Basis von Copolymerisaten aus Acrylnitril und Acrylsäureestern durch Polymerisieren der Monomeren in wäßrigem Medium in Gegenwart einer abgebauten Stärke mit einer reduzierten Viskosität von 0,04 bis weniger als 0,12 dl/g und von Redoxkatalysatoren hergestellt.

Aus der EP-A-0 307 816 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier bekannt, wobei man ein wäßriges Beschichtungsmittel aus einem Pigment, einer kationischen wäßrigen Polymerdispersion eines Papierleimungsmittels und eines die Ausbildung der Oberflächenleimung störenden oberflächenaktiven Stoffs und/oder eines polymeren Dispergiemittels ein- oder beidseitig auf die Oberfläche des Papiers aufträgt.



## 2

- Die EP-A-0 735 065 beschreibt die Herstellung einer amphoteren Polymerdispersion über eine zweistufige Polymerisation. In der ersten Stufe werden ethylenisch ungesättigte Monomere und bis zu 30 Gew.-% ungesättigte Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren in
- 5 Gegenwart von enzymatisch oder hydrolytisch abgebauter Stärke und/oder Stärkederivate polymerisiert. In einer zweiten Stufe werden weitere ethylenisch ungesättigte und bis zu 35 Gew.-% kationische Monomere polymerisiert.
- 10 Gegenstand der DE-A-198 53 489 ist die Verwendung von wäßrigen Styrol/Butadien-Dispersionen, die durch radikalische Polymerisation von Styrol und Butadien in Gegenwart von Schutzkolloiden wie Polyvinylalkohol oder wasserlöslichen Polysacchariden hergestellt werden, in Baukleberrezepturen.
- 15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise für die Masse- und Oberflächenleimung von Papier geeignet sind.
- 20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Polymerdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Vinylaromaten und Butadien, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Copolymerisation von
- 25 (a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Methylstyrol,  
(b) 0,1-99,9 Gew.-% Butadien-1,3 und/oder Isopren und  
(c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Monomeren (a),  
(b) und (c) immer 100 beträgt,
- 30 in Gegenwart von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens einer abgebauten Stärke mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 500 bis 40.000 und von wasserlöslichen Redoxkatalysatoren polymerisiert.
- 35 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerdispersionen auf Basis von Vinylaromaten und Butadien durch Copolymerisieren von Vinylaromaten und Butadien in wäßrigem Medium in Gegenwart von Stärke und wasserlöslichen Redoxkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist,
- 40 daß man bei der Copolymerisation
- (a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Methylstyrol,  
(b) 0,1-99,9 Gew.-% Butadien-1,3 und/oder Isopren und
- 45 (c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren einsetzt,

## 3

wobei die Summe der Monomeren (a), (b) und (c) immer 100 beträgt, und die Copolymerisation in Gegenwart von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens einer abgebauten Stärke mit einem Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 40.000 durchführt.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisiert man vorzugsweise eine Monomermischung aus

- (a) 50 bis 99 Gew.-% Styrol und /oder Methylstyrol,
- 10 (b) 1 bis 50 Gew.-% Butadien und/oder Isopren und
- (c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in einer wäßrigen Lösung einer enzymatisch abgebauten nativen  
15 Stärke mit einem Redoxkatalysator aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen aus der Gruppe der Cer-, Mangan- und Eisen(II)salze.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der oben be-  
20 schriebenen wäßrigen Polymerdispersionen als Masse- und/oder Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen beispielsweise Styrol sowie substituierte Styrole wie  $\alpha$ -Methylstyrol und Mischungen der ge-  
25 nannten Monomeren in Betracht. Die bei der Polymerisation eingesetzte Monomermischung enthält die Vinylaromaten der Gruppe (a) vorzugsweise in einer Menge von 50,0 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere von 75 bis 99 Gew.-%. Als Vinylaromat wird Styrol bevorzugt bei der Copolymerisation eingesetzt.

30

Als Monomere der Gruppe (b) geeignet sind Butadien-1,3 sowie substituierte Butadiene wie 2-Chlor-Butadien oder Mischungen daraus. Die Monomeren der Gruppe (b) sind in der Monomermischung vorzugsweise zu 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 25  
35 Gew.-% enthalten.

Als Monomere der Gruppe (c) geeignet sind anionische, kationische und/oder nicht-ionische hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomere. Beispiele für anionische Monomere sind: Acrylsäure,  
40 Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Itaconsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Vinylsulfonat, Vinylphosphonsäure, und/oder Maleinsäure und deren Halbester sowie die Alkali und Ammoniumsalze dieser Monomere. Man kann auch Mischungen dieser Monomeren bei der  
45 Copolymerisation einsetzen.

## 4

Die geeigneten Monomeren (c) sind vorzugsweise wasserlöslich. Sie weisen beispielsweise eine Löslichkeit von mindestens 50 g/l Wasser bei einer Temperatur von 20°C auf. Geeignete Monomere c) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylloxazolidon, Methylpolyglykolacrylate, Methylpolyglykolmethacrylate.

Geeignete kationische Monomere sind z.B. Dialkylaminoalkylacrylamide, -ester und/oder -methacrylamide und/oder -methacrylester.

- 10 Beispiele hierfür sind Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, 15 Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder 20 in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter

- 25 Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid. 30
- 35 Weiterhin sind als Comonomere (c) geeignet N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinyl-imidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. 40 N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. 45

## 5

Weiterhin sind als Comonomere geeignet:

N-Trimethylammoniummethyacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniumethylmethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniumethylmethacrylesterchlorid, N-Trimethylammoniummethyacrylesterchlorid, Trimethylammoniummethyacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumethylmethacrylamidmethosulfat, N-Ethyl-dimethylammoniummethyacrylamidethosulfat, N-Ethyl-dimethylammoniumethylmethacrylamidethosulfat, Trimethylammonium-propylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyl-dimethylammonium-propylacrylamidethosulfat.

Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylformamid, Acrylsäure- und Methacrylsäureester und Vinylacetat.

Als Stärke kommen beispielsweise native Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Mais, Reis- oder Tapiokastärke in Betracht, wobei Kartoffelstärke bevorzugt ist. Bevorzugt werden Stärken mit einem Gehalt an Amylopektin von mindestens 80 %. Ebenso können chemisch modifizierte Stärken wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylstärken eingesetzt werden oder auch Stärken, die anionische Gruppen enthalten wie z.B. Phosphatstärke, oder auch kationische Stärken, die quaternäre Ammoniumgruppen aufweisen.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Stärke wird erhalten, indem man die genannten Stärketypen einem oxidativen, thermischen, sauren oder enzymatischen Abbau unterwirft. Man kann die Stärke jedoch auch einem kombinierten Abbau unterwerfen, z.B. einem hydrolytischen und einem oxidativen Abbau. Um das gewünschte Molgewicht der Stärke einzustellen, baut man sie vorzugsweise enzymatisch ab. Besonders bevorzugt ist ein Stärkeabbau mit Termamyl, wie er üblicherweise zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Stärke durchgeführt wird, und ein weiterer Abbau z. B. mit Wasserstoffperoxid, der z. B. kurz vor der nachfolgenden Pfropfcopolymerisation durchgeführt werden kann. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid (ber. als 100%) in Konzentrationen von beispielsweise 0,3 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Stärke, verwendet. Die Menge an Wasserstoffperoxid richtet sich danach, bis zu welchem Molgewicht die Stärke jeweils abgebaut werden soll.

Die so abgebauten Stärken weisen ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 40.000, bevorzugt 500 bis 10.000 auf, wodurch einerseits eine gute Dispergierung der Emulsionspolymerisate gewährleistet und andererseits eine Ausfällung des Polymerisationsansatzes ver-

## 6

mieden wird. Das mittlere Molgewicht der abgebauten Stärke kann nach bekannten Methoden leicht mit Hilfe von gelchromatographischen Analysenverfahren nach Kalibrierung z. B. mit Dextranstandards, ermittelt werden. Zur Charakterisierung geeigneten sind auch viskosimetrische Verfahren, wie sie z. B. beschrieben sind in "Methods in Carbohydrate Chemistry", Volume IV, Academic Press New York and Frankfurt, 1964, S. 127. Die so ermittelte Intrinsic Viskosität der abgebauten Stärken beträgt bevorzugt 0,05 bis 0,12 dl/g.

10

Die Polymerisation der Monomeren (a), (b) und gegebenenfalls (c) wird in der Regel so durchgeführt, daß zu der wäßrigen Lösung der abgebauten Stärke sowohl die Monomeren, entweder einzeln oder als Mischung, zugesetzt werden als auch der zur Initiierung der

15 Polymerisation in Betracht kommende Redoxinitiator.

Zur Erhöhung der Dispergierwirkung können dem Polymerisationsansatz anionische oder nichtionische niedermolekulare Emulgatoren wie Natriumalkylsulfonat, Natriumdodecylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, Fettalkoholpolyglykol-ether, Alkylarylpolyglykoether usw. zugesetzt werden. Solche Emulgatoren verschlechtern jedoch in der Regel die Leimungswirkung der Polymerdispersionen und führen meist zu einer unerwünschten Schaumbildung bei der Handhabung der Dispersionen. Die

25 Polymerisation wird deshalb vorzugsweise emulgatorfrei durchgeführt.

Geeignet sind jedoch polymere anionische Emulgatoren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, z. B. auf Basis von Maleinsäureanhydrid-

30 Copolymerisaten.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre z. B. unter Stickstoff. Während der Polymerisation ist auf gute Durch-

35 Mischung mit Hilfe eines geeigneten Rührers zu achten.

Die Polymerisation kann sowohl im Zulaufverfahren als auch nach einem batch-Verfahren z.B. bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C, bevorzugt zwischen 70 und 95°C durchgeführt werden.

40

Im Zulaufverfahren, das zur Gewinnung einer feinteiligen Dispersion bevorzugt ist, werden die Monomeren sowie der Radikalstarter in einem Rührwerkskessel gleichmäßig der Stärkelösung zudosiert.

Um besondere Effekte zu erzielen, kann auch eine ungleichmäßige

45 oder gestaffelte Zugabe einzelner Komponenten erfolgen. Die Reak-

7

tionszeiten liegen beispielsweise zwischen 0,5 und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 0,75 und 4 Stunden.

Zur Initiierung der Polymerisation sind pfropfaktive wasserlösliche Redoxsysteme geeignet. So kann man beispielsweise konventionelle wasserlösliche Starter wie Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid usw. zusammen mit mindestens einem konventionellen Reduktionsmittel wie Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure usw. als Redoxsystem verwenden. Solche Redoxsysteme führen in den meisten Fällen zu grobteiligeren Dispersionen.

- 15 Besonders geeignete Redoxkatalysatoren mit hoher Pfropfaktivität sind wasserlösliche Startersysteme wie Redoxsysteme aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen wie Cer-, Mangan- oder Eisen(II)salze, wie sie z.B. in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie 4. Auflage, Band E20, S. 2168" beschrieben sind. Besonders geeignet ist das Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und einem Eisen(II)-salz wie Eisen(II)sulfat, das feinteilige Dispersionen mit hoher Pfropfausbeute liefert. Als Pfropfausbeute wird der Anteil des Polymeren verstanden, der nach Abschluß der Polymerisation chemisch an die Stärke gekoppelt ist. Die Pfropfausbeute sollte zur Erzielung feinteiliger und gut wirksamer Dispersionen möglichst hoch sein.

- Die Polymerisation wird üblicherweise so durchgeführt, daß das Schwermetallsalz des Redoxsystems wie z. B. das Eisen(II)salz dem Ansatz bereits vor der Polymerisation zugesetzt wird, während Wasserstoffperoxid gleichzeitig mit den Monomeren, aber getrennt davon zudosiert wird. Eisen(II)salz wird üblicherweise in Konzentrationen von 10 bis 200 mg/l  $\text{Fe}^{++}$  Ion, bezogen auf die gesamte Dispersion, eingesetzt, wobei auch höhere und niedrigere Konzentrationen möglich sind. Wasserstoffperoxid (ber. als 100%) wird in Mengen von beispielsweise 0,2 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf Monomer, zugesetzt. Diese Menge ist zusätzlich zu der Menge an Wasserstoffperoxid zu rechnen, die zum Stärkeabbau verwendet wird.

- 40 Zusätzlich zu den Redoxinitiatoren können konventionelle Starter wie öllöslich oder nur wenig wasserlösliche organische Peroxide oder Azo-Initiatoren mitverwendet werden. Vorteile bietet besonders die Zugabe weiterer Reduktionsmittel, die bevorzugt mit dem Eisensalz vor der Polymerisation vorgelegt werden. Als Reduktionsmittel kommen z. B. Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natrium-



## 8

hydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure sowie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure in Frage.

Das Molgewicht des aufgepfropften Polymeren kann zusätzlich eingestellt werden durch die Mitverwendung von Kettenüberträgern oder Reglern wie z. B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, n-Butylmercaptan oder t-Butylmercaptan. Besonders geeignet sind geruchsfreie Regler wie Terpinolene, vgl. EP-A-1191044.

10 Die Polymerisation wird meistens bei pH-Werten von 2,5 bis 9, vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 3 bis 5,5 durchgeführt. Der pH-Wert kann vor oder während der Polymerisation mit üblichen Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure oder auch mit Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumcarbonat usw. auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Bevorzugt ist eine Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Polymerdispersionen auf 5 bis 7 im Anschluß an die Polymerisation durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak.

20 Die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt beispielsweise 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 40 Gew.-%. Eine 25%ige wässrige Polymerdispersion hat beispielsweise eine Viskosität von 3 und 300 mPa • s.

25 Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen eine sehr niedrige Teilchengröße auf, z.B. liegt sie unterhalb von 120 nm. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polymerteilchen beträgt vorzugsweise 50 bis 100 nm. Die Teilchengröße kann z. B. durch Laserkorrelationsspektroskopie oder durch Trübungsmessung bestimmt werden.

Um die Lagerstabilität der wässrigen Polymerdispersionen zu erhöhen, ist es vorteilhaft, die im Redoxsystem verwendeten Schwermetallionen im Anschluß an die Polymerisation durch Zugabe mindestens eines Komplexbildners zu binden. Hierfür eignen sich beispielsweise Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Polyasparaginsäure, Iminodibbernsteinsäure, Citronensäure bzw. ihre Alkali- oder Ammoniumsalze. Die Einsatzmenge der Komplexbildner richtet sich dabei nach der Menge an Schwermetallsalz, das komplexiert werden soll. Üblicherweise werden die Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 10 mol, bevorzugt 1,1 bis 5 mol pro mol Schwermetallion eingesetzt.

45 Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen werden vorzugsweise als Oberflächenleimungsmittel verwendet, können jedoch auch als Masseleimungsmittel eingesetzt werden. Sie weisen meistens einen

schwach anionischen Ladungscharakter auf und haben eine nur geringe Neigung zur Schaumbildung. Sie sind geeignet zur Oberflächenleimung aller in der Praxis hergestellten Papierqualitäten, z. B. von alauhaltigen, alaufreien, mit Kaolin oder Kreide gefüllten Papieren sowie von Holzschliff oder Altpapier enthaltenden Rohpapieren, die sowohl sauer als auch neutral oder alkalisch hergestellt sein können und die ungeleimt oder auch in der Papiermasse z. B. mit Alkylketendimer oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid vorgeleimt sein können.

10

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können mit allen bei der Oberflächenleimung gebräuchlichen Verfahrensmethoden verarbeitet und in der Leimpresenflotte auf die Oberfläche von Papier aufgetragen werden. Üblich ist der Einsatz in wässriger Lösung zusammen mit 5 bis 20 Gew.-% Stärke sowie gegebenenfalls Pigmenten und optischen Aufhellern in der Leimpresse oder in modernen Auftragsaggregaten wie Filmpresse, Speedsizer oder Gateroll.

Die Menge an Leimungsmittel in der Flotte richtet sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere. Üblicherweise liegt die Konzentration der erfindungsgemäßen Dispersionen in der Flotte zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% Festsubstanz, bevorzugt zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%. Die auf das Papier aufgebrachte Menge wird durch die Naßaufnahme der gegebenenfalls vorgeleimten Papiere bestimmt. Als Naßaufnahme ist die Menge an Leimpresenflotte zu verstehen, die bezogen auf den trockenen Faserstoff, von diesem aufgenommen werden kann und die u. a. durch die Vorleimung in der Papiermasse beeinflusst werden kann. In Abhängigkeit von der Naßaufnahme liegt die Menge des vom Papier aufgenommenen Leimungsmittels in den meisten Fällen bei 0,03 bis 1,2 Gew.-% Festsubstanz, bezogen auf trockenen Faserstoff, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8 Gew.-%.

Die Leimpresenflotten können zusätzlich feinteilige Pigmente zur Verbesserung der Bedruckbarkeit enthalten wie z. B. Kreide, gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Titandioxid, Bariumsulfat oder Gips, Üblich beim Einsatz auf graphischen Papieren ist weiterhin der Zusatz von optischen Aufhellern zur Erhöhung des Weißgrades, gegebenenfalls unter Zusatz von Carriern wie z. B. Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Besonders vorteilhaft ist die gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen mit optischen Aufhellern, so daß Papiere mit hohem Weißgrad erhalten werden können.

45 Ebenso besonders vorteilhaft ist die Unempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Dispersionen gegen Zusatz von Elektrolyten wie Na-, Ca- oder Al-Ionen, die in vielen Fällen z. B. durch Migra-

## 10

tion aus dem zu verarbeitenden Rohpapier in der Leimpresenflotte enthalten sein können oder auch gezielt zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzt werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Leimungsmitteldispersionen sind besonders zur Herstellung graphischer Papiere geeignet, die für alle üblichen modernen Druckverfahren verwendet werden. Beim Inkjetdruck sind z. B. eine hohe Tintenadsorptionsfähigkeit und eine schnelle Trocknung ohne Durchschlagen gefordert mit gleichzeitig
- 10 gutem Ink hold-out, Erhalt einer hohen Farbdichte und einer hohen Auflösung sowie einer guten Wisch- und Wasserfestigkeit. Im Farbdruk ist eine hohe Kantenschärfe gefordert, wobei die einzelnen Farbtinten nicht ineinander verlaufen dürfen und eine hohe Farbstärke, Brillanz und Lichtechtheit aufweisen sollen. Diese Anforderungen können durch die erfindungsgemäßen Dispersionen in hervorragender Weise erfüllt werden.
- 15

- Für den Einsatz der mit den erfindungsgemäßen Dispersionen ausgerüsteten Papieren bei elektrophotographischen Druckverfahren wie in Laserdruckern und Kopiergeräten ist gleichzeitig eine gute Toneradhäsion gefordert, d. h. der Toner muß mit hoher Wischfestigkeit auf dem Papier haften. Auch diese Forderung kann durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere auf z. B.
- 20 mit Alkyldiketen vorgeleimten Papieren, in hervorragender Weise erfüllt werden.
- 25

- Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in % sind Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.
- 30

### Beispiele

#### Herstellung von erfindungsgemäßen Polymerdispersionen

35

##### Beispiel 1

- In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflußkühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet war, wurden 9 kg einer Stärke (Amylex 15 Südstärke) und 29,78 kg Wasser vorgelegt und unter Rühren 25 Minuten auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Dann fügte man 0,12 kg einer 25%igen wäßrigen Calciumacetatlösung und 0,226 kg einer 0,015 %igen handelsüblichen Enzymlösung ( $\alpha$ -Amylase) zu.
- 40
- 45 Nach 30 Minuten wurde der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 0,6 kg 100%ige Essigsäure abgestoppt. Das Molekulargewicht  $M_n$  der abgebauten Stärke betrug 6000. Dann fügte man außerdem 0,15

## 11

kg einer 10%igen wäßrigen Eisen-II-sulfatlösung zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gab man dann innerhalb von 120 Minuten eine Mischung aus 24,6 kg Styrol, 5,4 kg Butadien-1,3 und 1,5 tertiär-  
5 Dodecylmercaptan, 0,038 kg einer 40 %igen wäßrigen Emulgator K 30 Lösung und 10,1 kg Wasser zu. Separat davon wurden innerhalb von 30 Minuten 6 kg einer 15%igen Wasserstoffperoxidlösung und danach innerhalb von 105 Minuten 2 kg einer 15%igen Wasserstoffperoxidlösung hinzugegeben. Anschließend dosierte man innerhalb  
10 von 60 Minuten bei 60 °C 1 kg einer 10%igen tertiär-Hydroperoxid Lösung. Danach wurde die Dispersion mit 0,225 kg einer 40 %igen Trilon B Lösung und 1,2 kg einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt und anschließend für 4 Stunden bei 10 kg Dampf pro Stunde physikalisch desodoriert. Man erhielt eine wäßrige Disper-  
15 sion mit einem Feststoffgehalt von 40 %, einem LD-Wert von 80 und einem Teilchendurchmesser von 114 nm.

## Beispiel 2

20 In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflußkühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet war, wurden 9 kg einer Stärke (Amylex 15 Südstärke) und 29,78 kg Wasser vorgelegt und unter Rühren innerhalb von 25 Minuten auf eine Temperatur von 85°C erwärmt.  
25 Dann fügte man 0,12 kg einer 25%igen wäßrigen Calciumacetatlösung und 0,226 kg einer 0,21 %igen handelsüblichen Enzymlösung ( $\alpha$ -Amylase) zu. Nach 30 Minuten wurde der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 0,6 kg 100%ige Essigsäure abgestoppt. Die abgebaute Stärke hatte ein Molekulargewicht  $M_n$  von 6000. Man fügte  
30 dann außerdem 0,15 kg einer 10%igen wäßrigen Eisen-II-sulfatlösung zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gabt man dann innerhalb von 120 Minuten eine Mischung aus 24,6 kg Styrol, 5,4 kg Butadien und 0,6 kg Terpinolene, 0,038 kg einer 40 %igen wäßrigen Emulgator K 30  
35 Lösung und 10,1 kg Wasser. Separat davon wurde innerhalb von 30 Minuten 6 kg einer 15%igen wäßrigene Wasserstoffperoxidlösung und danach innerhalb von 105 Minuten 2 kg einer 15%igen Wasserstoffperoxidlösung hinzugegeben. Anschließend dosierte man innerhalb von 60 Minuten bei 60 °C 1 kg einer 10%igen tertiär Hydroperoxid-  
40 Lösung. Danach wurde die Dispersion mit 0,225 kg einer 40 %igen Trilon B Lösung und 1,2 kg einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt und anschließend für 4 Stunden bei 10 kg Dampf pro Stunde physikalisch desodoriert. Man erhielt eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 %, einem LD-Wert von 94  
45 und einem Teilchendurchmesser von 81 nm.

## 12

## Vergleichsbeispiel 1 (Beispiel 1 der EP-A-0 735 065)

## Erste Verfahrensstufe

- 5 In einem Doppelmantelrührbehälter mit Flügelrührer, Rückflußkühler und N<sub>2</sub>-Zuleitung wurden 500 Teile Wasser vorgelegt und unter Rühren 126 Teile Kartoffelstärkeacetatester, Substitutionsgrad 0,03 zugegeben. Anschließend versetzte man mit 0,3 Teilen  $\alpha$ -Amylase LP, heizte auf 80°C und hielt bei dieser Temperatur 2
- 10 Stunden. Nach Zugabe von 3 Teilen Natriumperoxodisulfat, gelöst in 15 Teilen Wasser wurde eine Mischung von 30 Teilen Styrol, 15 Teilen n-Butylacrylat und 1 Teil Acrylsäure über einen Zeitraum von 40 Minuten kontinuierlich dosiert. Nach Ende des Zulaufs rührte man weitere 60 Minuten bei 80°C.

15

## Zweite Verfahrensstufe

- Zur vorliegenden Dispersion der ersten Verfahrensstufe gab man bei 80°C 1 Teil Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz gelöst in 10
- 20 Teilen Wasser zu. Unmittelbar danach wurden bei gleichem Dosierbeginn, aber getrennt voneinander die Mischung von 90 Teilen Styrol und 45 Teilen n-Butylacrylat, die Mischung von 16 Teilen Trimethylammoniummethylemethacrylat-Chlorid in 14 Teilen Wasser und die Mischung von 3 Teilen Wasserstoffperoxid in 35 Teilen Wasser
- 25 über einen Zeitraum von 150 Minuten kontinuierlich zudosiert. Nach Ende der Dosierung rührte man 20 Minuten bei 85°C nach und erhielt nach dem Abkühlen die koagulatfreie Polymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 33% und einem pH-Wert von 5,5 und einer mittleren Teilchengröße von 110 nm.

30

## Vergleichsbeispiel 2 (Beispiel 3 der EP-A-0 735 065)

## Erste Verfahrensstufe

- 35 In einem 1l Doppelmantelrührbehälter mit Flügelrührer, Rückflußkühler und N<sub>2</sub>-Zuleitung wurden 500 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 315 Teile einer heißlöslichen oxydativ abgebauten Kartoffelstärke zugegeben. Danach gab man 0,3 Teilen  $\alpha$ -Amylase LP zu und heizte auf 80°C. Diese Temperatur wurde 2
- 40 Stunden gehalten und anschließend 3 Teile 37%ige Formaldehydlösung zugegeben. Nach Zugabe von weiteren 3 Teilen Natriumperoxodisulfat wurden innerhalb von 35 Minuten eine Mischung aus 15 Teilen Styrol, 30 Teilen n-Butylacrylat und 2 Teilen Acrylsäure kontinuierlich zudosiert. Man ließ noch 1 Stunde nachpolymerisie-
- 45 ren.

13

Zweite Verfahrensstufe

Zur vorliegenden Dispersion der ersten Verfahrensstufe wurde bei 82°C 1 Teil Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz in 10 Teilen Wasser gelöst zugegeben. Unmittelbar danach wurden bei gleichem Dosierbeginn getrennt voneinander eine Lösung von 3 Teilen Wasserstoffperoxid in 10 Teilen Wasser und eine Lösung von 30 Teilen Trimethylammoniummethacrylat-Chlorid in 20 Teilen Wasser und eine Mischung von 90 g Styrol und 60 g n-Butylacrylat über eine Zeit von 120 Minuten kontinuierlich dosiert. Man ließ noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachpolymerisieren und erhielt nach Zugabe von 9 Teilen 20%iger Natronlauge eine koagulatfreie Dispersion.

15 Vergleichsbeispiel 3 (Beispiel 1 der EP-A-0 257 412)

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet war, wurden 31,8 g einer oxidativ abgebauten Stärke und 219 g Wasser vorgelegt und unter Rühren 30 Minuten auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Dann fügte man 1 g einer 1%igen wäßrigen Calciumacetatlösung und 1,6 g einer 1%igen handelsüblichen Enzymlösung ( $\alpha$ -Amylase) zu. Nach 20 Minuten wurde der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 4 g Eisessig abgestoppt. Die Intrinsic-Viskosität der Stärke betrug nach dieser Behandlung 0,21 dl/g. Man fügte außerdem 7 g einer 1%igen wäßrigen Eisen-II-sulfatlösung und 0,34 g eines 30%igen Wasserstoffperoxids zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gab man dann innerhalb von 1 Stunde eine Mischung aus 40 g Acrylnitril und 33,5 g n-Butylacrylat und separat davon ebenfalls innerhalb einer Stunde 61 ml einer 0,7%igen Wasserstoffperoxidlösung zu. Nachdem die gesamten Monomeren zudosiert waren, polymerisierte man noch eine Stunde bei einer Temperatur von 85°C nach. Man erhielt eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 26,3%. Der LD-Wert der Dispersion betrug 96%.

Vergleichsbeispiel 4 (Beispiel 2 von JP-A-58/115-196)

Es wurden in einem mit einem Rührer und einem Rückflußkühler versehenen 2-l-Kolben 500 Teile einer 6,6%igen wäßrigen Lösung einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke vorgelegt. Die abgebaute Stärke hatte eine Intrinsic-Viskosität  $\eta_1$  von 0,27 dl/g und einen Substitutionsgrad von 0,034 Mol Carboxylgruppen pro Mol Glukoseeinheit. Zu der auf 80-90°C erwärmten Vorlage gab man dann 44 Teile Styrol, 71,7 Teile n-Butylacrylat und 21,7 Teile tert.-Butylacrylat sowie 3 Teile Kaliumperoxodisulfat in 50 Teilen Was-

14

ser. Man erhielt eine anionische Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25% und einem LD-Wert von 90.

Vergleichsbeispiel 5 (Kationische Dispersion 2 der EP-A-0 307 5 816)

- In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Dosiervorrichtungen und einer Einrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden unter Rühren 20,7 Teile einer
- 10 82%igen wäßrigen kationischen Kartoffelstärke ( $\eta_i=0,1$  dl/g, Substitutionsgrad 0,025 mol Stickstoff pro Mol Glucoseeinheit) in 133. Gew.-Teilen Wasser bei 85°C gelöst. Man fügte 3,7 Teile Eisessig und 0,03 Teile Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) zu, gab dann 0,8 Teile 30%iges Wasserstoffperoxid zu und nach 20 Minuten 0,8 g 30%iges
- 15 Wasserstoffperoxid. Man dosierte dann innerhalb von 2 Stunden eine Emulsion von 44 Teilen n-Butylacrylat und 39 Teilen Styrol in einer Lösung von 0,045 Teilen Natriumlaurylsulfat in 29 Teilen Wasser und gleichbeginnend damit aus einem zweiten Zulaufgefäß 14 Teile einer 5,5%igen Wasserstoffperoxidlösung. Nach Beendigung
- 20 der Monomer- und der Wasserstoffperoxid-Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei 85°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine kationische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34% und einem LD-Wert von 86.
- 25 Die nach den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 hergestellten wäßrigen Polymerdispersionen wurden bezüglich ihrer Wirksamkeit als Oberflächenleimungsmittel für Papier geprüft. Man ermittelte jeweils den Cobb-Wert nach DIN 53132 und die Tintenschwimmdauer nach DIN 53126.
- 30 Als Testpapier verwendete man ein nicht vorgeleimtes, mit PCC (präzipitiertes Calciumcarbonat) gefülltes Papier aus 70% Birken- und 30% Kiefernulfat. Um die Oberflächenleimungswirkung der nach den Beispielen und den Vergleichsbeispielen hergestellten
- 35 wäßrigen Polymerdispersionen zu bestimmen, verdünnte man sie jeweils auf einen Polymergehalt von 2 g/l und trug sie mit Hilfe einer Leimpresse auf das oben beschriebene Testpapier auf. Die Testpapiere wurden danach getrocknet, klimatisiert und nach den vorstehend genannten Methoden geprüft. Die dabei ermittelten
- 40 Werte für die Tintenschwimmdauer und den Cobb-Wert sind in der Tabelle angegeben. Je niedriger der Cobb-Wert und je höher die Tintenschwimmdauer, um so wirksamer ist das Leimungsmittel:

15

	Leimungsmittel herge- stellt nach	Cobb / g/m <sup>2</sup>	Tintenschwimmdauer / min.
	Beispiel 1	27	35
5	Beispiel 2	33	35
	Vergleichsbeispiel 1	92	0
	Vergleichsbeispiel 2	106	0
	Vergleichsbeispiel 3	48	7
	Vergleichsbeispiel 4	40	12
10	Vergleichsbeispiel 5	55	4

15

20

25

30

35

40

45



Wäßrige Polymerdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Vinylaromaten und Butadien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier

5

#### Zusammenfassung

Wäßrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Copolymerisation von

10

- (a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Methylstyrol,
- (b) 0,1-99,9 Gew.-% Butadien-1,3 und/oder Isopren und
- (c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Monomeren (a),

15 (b) und (c) immer 100 beträgt,

in Gegenwart von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens einer abgebauten Stärke mit einem Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 40.000 und von wasserlöslichen Redox-

20 katalysatoren, Verfahren zur Herstellung der Polymerdispersionen durch radikalische Polymerisation der Monomeren (a), (b) und gegebenenfalls (c) in wäßrigem Medium in Gegenwart einer abgebauten Stärke mit einem Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 10000 und Redoxinitiatoren und Verwendung der so erhältlichen wäßrigen Polymer-

25 dispersionen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier.

30

35

40

45

GESAMT SEITEN 20

# Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Vinylaromaten und Butadien, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
5 erhältlich sind durch radikalisch initiierte Copolymerisation von
  - (a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Methylstyrol,
  - 10 (b) 0,1-99,9 Gew.-% Butadien-1,3 und/oder Isopren und
  - (c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Monomeren  
(a), (b) und (c) immer 100 beträgt,
- 15 in Gegenwart von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens einer abgebauten Stärke mit einem Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 40.000 und von wasserlöslichen Redoxkatalysatoren.
- 20 2. Wäßrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Copolymerisation eine Mischung aus (a) Styrol und (b) Butadien-1,3 einsetzt.
3. Wäßrige Polymerdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Redoxkatalysator eine Kombination  
25 aus Wasserstoffperoxid und mindestens einem Schwermetallsalz aus der Reihe der Cer-, Mangan- und Eisen(II)salze einsetzt.
4. Wäßrige Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
30 dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt von 10 bis 50% aufweisen.
5. Wäßrige Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
35 dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren eine Teilchengröße von 40 nm bis 2  $\mu m$  haben.
6. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerdispersionen auf Basis von Vinylaromaten und Butadien durch Copolymerisieren von Vinylaromaten und Butadien in wäßrigem Medium  
40 in Gegenwart von Stärke und wasserlöslichen Redoxkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Copolymerisation

45

181/2002/Ks/Bei 24.04.2002

## 2

- (a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Methylstyrol,
- (b) 0,1-99,9 Gew.-% Butadien-1,3 und/oder Isopren und
- (c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren einsetzt,

5

wobei die Summe der Monomeren (a), (b) und (c) immer 100 beträgt, und die Copolymerisation in Gegenwart von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens einer abgebauten Stärke mit einem Molgewicht Mn von 500 bis 40.000 durchführt.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Monomermischung aus

15

- (a) 50 bis 99 Gew.-% Styrol und /oder Methylstyrol,
- (b) 1 bis 50 Gew.-% Butadien und/oder Isopren und
- (c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

20

in einer wäßrigen Lösung einer enzymatisch abgebauten nativen Stärke mit einem Redoxkatalysator aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallionen aus der Gruppe der Cer-, Mangan- und Eisen(II)salze.

- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisation in Gegenwart eines Komplexbildners für Eisen in Konzentrationen von 1 bis 5 mol pro mol Eisensalz durchführt.

- 30 9. Verwendung der wäßrigen Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Masse- und/oder Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

35

40

45



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Charles Edward SITCH BA,

Acting Managing Director of RWS Group Ltd UK Translation Division, of Europa House,  
Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group Ltd knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 24 April 2002 under the number 102 18 418.6 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "C. Sitch", written over a horizontal line.

For and on behalf of RWS Group Ltd

The 25th day of April 2007

**FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY**

**[Eagle crest]**

**Priority Certificate  
for the filing of a Patent Application**

**File Reference:** 102 18 418.6

**Filing date:** 24 April 2002

**Applicant/Proprietor:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Title:** Aqueous polymer dispersions based on copolymers of  
vinylaromatics and butadiene, their preparation and their use as sizes  
for paper

**IPC:** C 08 F 236/10

**The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original  
submission for this Application.**

Munich, 23 January 2003

**German Patent and Trademark Office**

**The President**

[Seal of the German Patent  
and Trademark Office]

pp

[signature]

Ebert

We claim:-

1. An aqueous polymer dispersion based on copolymers of  
5 vinylaromatics and butadiene, which is obtainable by free radical copolymerization of
  - (a) from 0.1 to 99.9% by weight of styrene and/or methylstyrene,
  - 10 (b) 0.1-99.9% by weight of 1,3-butadiene and/or isoprene and
  - (c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically unsaturated copolymerizable monomers, the sum of the monomers (a), (b) and (c) always being 100,
- 15 in the presence of from 10 to 40% by weight, based on the monomers used, of at least one degraded starch having a molecular weight Mn of from 500 to 40 000 and of water-soluble redox catalysts.
- 20 2. The aqueous polymer dispersion according to claim 1, wherein a mixture of (a) styrene and (b) 1,3-butadiene is used in the copolymerization.
3. The aqueous polymer dispersion according to claim 1 or 2,  
25 wherein the redox catalyst used is a combination of hydrogen peroxide and at least one heavy metal salt from the series consisting of the cerium, manganese and iron(II) salts.
4. The aqueous polymer dispersion according to any of claims 1  
30 to 3, which has a solids content of from 10 to 50%.
5. The aqueous polymer dispersion according to any of claims 1 to 4, wherein the copolymers have a particle size of from  
35 40 nm to 2  $\mu$ m.
6. A process for the preparation of aqueous copolymer  
dispersions based on vinylaromatics and butadiene by  
copolymerization of vinylaromatics and butadiene in an  
aqueous medium in the presence of starch and water-soluble  
40 redox catalysts, wherein

## 2

- (a) from 0.1 to 99.9% by weight of styrene and/or methylstyrene,  
(b) 0.1-99.9% by weight of 1,3-butadiene and/or isoprene and  
(c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically  
unsaturated copolymerizable monomers

are used in the copolymerization, the sum of the monomers (a), (b) and (c) always being 100, and the copolymerization is carried out in the presence of from 10 to 40% by weight, based on the monomers used, of at least one degraded starch having a molecular weight  $M_n$  of from 500 to 40 000.

7. The process according to claim 6, wherein a monomer mixture comprising

- (a) from 50 to 99% by weight of styrene and/or methylstyrene,  
(b) from 1 to 50% by weight of butadiene and/or isoprene and  
(c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically  
unsaturated copolymerizable monomers

is in an aqueous solution of an enzymatically degraded natural starch with a redox catalyst comprising hydrogen peroxide and heavy metal ions from the group consisting of the cerium, manganese and iron(II) salts.

8. The process according to claim 6 or 7, wherein the copolymerization is carried out in the presence of a complexing agent for iron in concentrations from 1 to 5 mol per mole of iron salt.

9. The use of an aqueous polymer dispersion according to any of claims 1 to 6 as an engine size and/or surface size for paper, board and cardboard.

Aqueous polymer dispersions based on copolymers of vinylaromatics and butadiene, their preparation and their use as sizes for paper

- 5 The present invention relates to aqueous polymer dispersions based on copolymers of vinylaromatics and butadiene, processes for their preparation and their use as engine sizes and surface sizes for paper.
- 10 The use of aqueous polymer dispersions as sizes and as coating materials for paper is known. The use of starch and/or starch derivatives for stabilizing the polymer particles of such sizes is also described in the literature. For example, JP-A-58/115,196 describes the preparation of graft copolymers which are
- 15 obtainable by polymerizing 5-85% by weight of styrene and 2-50% by weight of (meth)acrylates in the presence of water-soluble polymers, such as starch. The aqueous dispersions which can thus be prepared are used as sizes for paper.
- 20 EP-A-0 257 412 discloses sizes for paper which are obtainable by polymerizing a monomer mixture of 20-65% by weight of acrylonitrile, 80-35% by weight of at least one acrylate and 0-10% by weight of other ethylenically unsaturated monomers in the aqueous phase in the presence of a degraded starch having a
- 25 reduced viscosity of 0.12-0.5 dl/g and redox initiators.

According to EP-A-0 276 770, sizes based on copolymers of acrylonitrile and acrylates are prepared by polymerizing the monomers in an aqueous medium in the presence of a degraded

30 starch having a reduced viscosity of from 0.04 to less than 0.12 dl/g and of redox catalysts.

EP-A-0 307 816 discloses a process for improving the printability of paper, an aqueous coating material comprising a pigment and a

35 cationic aqueous polymer dispersion of a paper size and of a surface-active substance interfering with the formation of the surface size and/or of a polymeric dispersant being applied to one or both surfaces of the paper.

40 EP-A-0 735 065 describes the preparation of an amphoteric polymer dispersion by a two-stage polymerization. In the first stage, ethylenically unsaturated monomers and up to 30% by weight of unsaturated carboxylic, sulfonic or phosphonic acids are polymerized in the presence of enzymatically or hydrolytically

45 degraded starch and/or starch derivatives. In a second stage,



## 2

further ethylenically unsaturated monomers and up to 35% by weight of cationic monomers are polymerized.

DE-A-198 53 489 relates to the use of aqueous styrene/butadiene  
5 dispersions which are prepared by free radical polymerization of styrene and butadiene in the presence of protective colloids, such as polyvinyl alcohol or water-soluble polysaccharides, in construction adhesive formulations.

10 It is an object of the present invention to provide novel substances which are suitable, for example, for the engine sizing and surface sizing of paper.

We have found that this object is achieved, according to the  
15 invention, by aqueous polymer dispersions based on copolymers of vinylaromatics and butadiene, which are obtainable by free radical copolymerization of

(a) from 0.1 to 99.9% by weight of styrene and/or methylstyrene,  
20 (b) 0.1-99.9% by weight of 1,3-butadiene and/or isoprene and  
(c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically unsaturated copolymerizable monomers, the sum of the monomers (a), (b) and (c) always being 100,

25 in the presence of from 10 to 40% by weight, based on the monomers used, of at least one degraded starch having a molecular weight  $M_n$  of from 500 to 40 000 and of water-soluble redox catalysts polymerized.

30 The present invention also relates to a process for the preparation of aqueous copolymer dispersions based on vinylaromatics and butadiene by copolymerization of vinylaromatics and butadiene in an aqueous medium in the presence of starch and water-soluble redox catalysts, wherein

35 (a) from 0.1 to 99.9% by weight of styrene and/or methylstyrene,  
(b) 0.1-99.9% by weight of 1,3-butadiene and/or isoprene and  
(c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically unsaturated copolymerizable monomers

40 are used in the copolymerization, the sum of the monomers (a), (b) and (c) always being 100, and the copolymerization is carried out in the presence of from 10 to 40% by weight, based on the monomers used, of at least one degraded starch having a molecular  
45 weight  $M_n$  of from 500 to 40 000.

## 3

In the novel process, a monomer mixture comprising

- (a) from 50 to 99% by weight of styrene and/or methylstyrene,
- (b) from 1 to 50% by weight of butadiene and/or isoprene and
- 5 (c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically unsaturated copolymerizable monomers

is preferably polymerized in an aqueous solution of an enzymatically degraded natural starch with a redox catalyst

10 comprising hydrogen peroxide and heavy metal ions from the group consisting of the cerium, manganese and iron(II) salts.

The present invention also relates to the use of the above-described aqueous polymer dispersions as engine sizes

15 and/or surface sizes for paper, board and cardboard.

Suitable monomers of group (a) are, for example, styrene and substituted styrenes, such as  $\alpha$ -methylstyrene, and mixtures of said monomers. The monomer mixture used in the polymerization

20 contains the vinylaromatics of group (a) preferably in an amount of from 50.0 to 99.9, in particular from 75 to 99, % by weight. A vinylaromatic preferably used in the copolymerization is styrene.

Suitable monomers of group (b) are 1,3-butadiene and substituted

25 butadienes, such as 2-chlorobutadiene, or mixtures thereof. The monomers of group (b) are contained in the monomer mixture preferably in an amount of from 0.1 to 50, particularly preferably from 1 to 25, % by weight.

30 Suitable monomers of group (c) are anionic, cationic and/or nonionic hydrophilic ethylenically unsaturated monomers. Examples of anionic monomers are: acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, crotonic acid, vinylacetic acid, itaconic acid, styrenesulfonic acid, acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid,

35 vinyl sulfonate, vinylphosphonic acid and/or maleic acid and their monoesters and the alkali metal and ammonium salts of these monomers. Mixtures of these monomers may also be used in the copolymerization.

40 The suitable monomers (c) are preferably water-soluble. They have, for example, a solubility of at least 50 g/l of water at 20°C. Suitable monomers c) are, for example, acrylamide, methacrylamide, N-vinylformamide, N-vinylacetamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinylloxazolidone, methylpolyglycol

45 acrylates and methylpolyglycol methacrylates.

## 4

Suitable cationic monomers are, for example, dialkylaminoalkylacrylamides, dialkylaminoalkyl acrylates and/or dialkylaminoalkylmethacrylamides and/or dialkylaminoalkyl methacrylates. Examples of these are Further suitable comonomers  
5 are esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids with amino alcohols, such as dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminopropyl acrylate, dimethylaminopropyl methacrylate, diethylaminopropyl acrylate,  
10 dimethylaminobutyl acrylate and diethylaminobutyl acrylate. The basic acrylates can be used in the form of the free bases, of the salts with mineral acids, such as hydrochloric acid, sulfuric acid and nitric acid, of the salts with organic acids, such as formic acid, acetic acid or propionic acid, or of sulfonic acids  
15 or in quaternized form. Suitable quaternizing agents are, for example, dimethyl sulfate, diethyl sulfate, methyl chloride, ethyl chloride and benzyl chloride.

Further suitable comonomers are amides of ethylenically  
20 unsaturated carboxylic acids, such as acrylamide, methacrylamide and N-alkylmono- and diamides of monoethylenically unsaturated carboxylic acids having alkyl radicals of 1 to 6 carbon atoms, e.g. N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-methylmethacrylamide, N-ethylacrylamide, N-propylacrylamide and  
25 tert-butylacrylamide, and basic (meth)acrylamides, such as dimethylaminoethylacrylamide, dimethylaminoethylmethacrylamide, diethylaminoethylacrylamide and diethylaminoethylmethacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide, diethylaminopropylacrylamide, dimethylaminopropylmethacrylamide and  
30 diethylaminopropylmethacrylamide.

Further suitable comonomers (c) are N-vinylimidazole and substituted N-vinylimidazoles, such as N-vinyl-2-methylimidazole, N-vinyl-4-methylimidazole, N-vinyl-5-methylimidazole and  
35 N-vinyl-2-ethylimidazole, and N-vinylimidazolines, such as N-vinylimidazoline, N-vinyl-2-methylimidazoline and N-vinyl-2-ethylimidazoline. N-Vinylimidazoles and N-vinylimidazolines are used not only in the form of the free bases but also in a form neutralized with mineral acids or  
40 organic acids or in quaternized form, the quaternization preferably being carried out with dimethyl sulfate, diethyl sulfate, methyl chloride or benzyl chloride.

The following are furthermore suitable as comonomers:

## 5

- N-trimethylammoniummethylacrylamide chloride,  
N-trimethylammoniummethylmethacrylamide chloride,  
N-trimethylammoniummethyl methacrylate chloride,  
N-trimethylammoniummethyl acrylate chloride,  
5 trimethylammoniummethylacrylamide methosulfate,  
trimethylammoniummethylmethacrylamide methosulfate,  
N-ethyldimethylammoniummethylacrylamide ethosulfate,  
N-ethyldimethylammoniummethylmethacrylamide ethosulfate,  
trimethylammoniumpropylacrylamide chloride,  
10 trimethylammoniumpropylmethacrylamide,  
trimethylammoniumpropylacrylamide methosulfate,  
trimethylammoniumpropylmethacrylamide methosulfate and  
N-ethyldimethylammoniumpropylacrylamide ethosulfate.
- 15 Preferably used monomers of group (c) are acrylic acid,  
methacrylic acid, maleic acid, N-vinylformamide, acrylates and  
methacrylates and vinyl acetate.

- For example, natural starches, such as potato, wheat, corn, rice  
20 or tapioca starch, are suitable as starch, potato starch being  
preferred. Starches containing at least 80% of amylopectin are  
preferred. Chemically modified starches, such as hydroxethyl- or  
hydroxypropyl-starches, or starches containing anionic groups,  
e.g. phosphate starch, or cationic starches which have quaternary  
25 ammonium groups may also be used.

- The starch to be used according to the invention is obtained by  
subjecting said starch types to oxidative, thermal, acidic or  
enzymatic degradation. However, the starch can also be subjected  
30 to a combined degradation, for example a hydrolytic and an  
oxidative degradation. In order to establish the desired  
molecular weight of the starch, it is preferably enzymatically  
degraded. Starch degradation with termamyl, as usually carried  
out when improving the solubility properties of the starch, and a  
35 further degradation, for example with hydrogen peroxide, which  
can be carried out, for example, shortly before the subsequent  
graft copolymerization, are particularly preferred. In this case,  
hydrogen peroxide (calculated as 100%) in concentrations of, for  
example, from 0.3 to 5.0% by weight, based on starch used, is  
40 used. The amount of hydrogen peroxide depends on the molecular  
weight to which the starch is to be degraded in each case.

- The starches degraded in this manner have an average molecular  
weight  $M_n$  of from 500 to 40 000, preferably from 500 to 10 000,  
45 with the result that, on the one hand, good dispersing of the  
emulsion polymers is ensured and, on the other hand,  
precipitation of the polymerization batch is avoided. The average

- molecular weight of the degraded starch can readily be determined with the aid of known gel chromatographic analysis methods after calibration, for example with dextran standards. Viscosimetric methods, as described, for example, in Methods in Carbohydrate Chemistry, Volume IV, Academic Press New York and Frankfurt, 1964, page 127, are also suitable for the characterization. The intrinsic viscosity of the degraded starches which is determined in this manner is preferably from 0.05 to 0.12 dl/g.
- 10 The polymerization of the monomers (a), (b) and, if required, (c) is carried out, as a rule, by adding both the monomers, either individually or as a mixture, and the redox initiator suitable for initiating the polymerization to the aqueous solution of degraded starch.
- 15 In order to increase the dispersing effect, low molecular weight anionic or nonionic emulsifiers, such as sodium alkanesulfonate, sodium dodecylsulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, sulfosuccinic esters, fatty alcohol polyglycol ethers, alkylaryl polyglycol ethers, etc., can be added to the polymerization
- 20 batch. As a rule, however, such emulsifiers result in a poorer sizing effect of the polymer dispersions and generally lead to undesirable frothing during the handling of the dispersions. The polymerization is therefore preferably carried out in the absence
- 25 of an emulsifier.
- However, polymeric anionic emulsifiers which contain sulfo groups, for example based on maleic anhydride copolymers, are suitable.
- 30 The polymerization is usually carried out in the absence of oxygen, preferably in an inert gas atmosphere, for example under nitrogen. During the polymerization, thorough mixing with the aid of a suitable stirrer should be ensured.
- 35 The polymerization can be carried out both by the feed method and by a batch method, for example at from 30 to 100°C, preferably from 70 to 95°C.
- 40 In the feed method, which is preferable for obtaining a finely divided dispersion, the monomers and the free radical initiator are metered simultaneously into the starch solution in a stirred kettle. In order to obtain particular effects, a nonuniform or staggered addition of individual components may also be effected.
- 45 The reaction times are, for example, from 0.5 to 10, preferably from 0.75 to 4, hours.

Graft-linking water-soluble redox systems are suitable for initiating the polymerization. For example, conventional water-soluble initiators, such as potassium peroxodisulfate, sodium peroxodisulfate, ammonium peroxodisulfate, hydrogen  
5 peroxide, etc., can be used together with at least one conventional reducing agent, such as sodium sulfite, sodium disulfite, sodium hydrogen sulfite, sodium dithionite, ascorbic acid or the sodium salt of hydroxymethanesulfonic acid, etc., as a redox system. Such redox systems lead in most cases to  
10 coarser-particled dispersions.

Particularly suitable redox catalysts having high grafting activity are water-soluble initiator systems, such as redox systems comprising hydrogen peroxide and heavy metal ions, such  
15 as cerium, manganese or iron(II) salts, as described, for example, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 4th edition, Volume E20, page 2168. The redox system comprising hydrogen peroxide and an iron(II) salt, such as iron(II) sulfate, is particularly suitable and gives finely divided dispersions  
20 having a high grafting yield. The grafting yield is understood as meaning the proportion of the polymer which is chemically coupled to the starch after the end of the polymerization. The grafting yield should be as high as possible in order to obtain finely divided and highly effective dispersions.

25 The polymerization is usually carried out by adding the heavy metal salt of the redox system, for example the iron(II) salt, to the batch before the polymerization, while hydrogen peroxide is metered in simultaneously with the monomers but separately  
30 therefrom. Iron(II) salt is usually used in concentrations of from 10 to 200 mg/l of  $\text{Fe}^{++}$  ion, based on the total dispersion, higher and lower concentrations also being possible. Hydrogen peroxide (calculated as 100%) is added in amounts of, for example, from 0.2 to 6.0% by weight, based on the monomer. This  
35 amount is in addition to the amount of hydrogen peroxide which is used for the starch degradation.

In addition to the redox initiators, conventional initiators, such as in an oil-soluble manner or only slightly water-soluble  
40 organic peroxides or azo initiators, may be concomitantly used. In particular, the addition of further reducing agents, which are preferably initially taken with the iron salt before the polymerization, has advantages. Examples of suitable reducing agents are sodium sulfite, sodium disulfite, sodium hydrogen  
45 sulfite, sodium dithionite, ascorbic acid and the sodium salt of hydroxymethanesulfonic acid.

The molecular weight of the grafted-on polymer may additionally be established by the concomitant use of chain-transfer agents or regulators, such as n-dodecyl mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, n-butyl mercaptan or tert-butyl mercaptan. Odorless regulators, 5 such as terpinolines, are particularly suitable (cf. EP-A-1191044).

The polymerization is carried out in general at a pH of from 2.5 to 9, preferably in the weakly acidic range at a pH of from 3 to 10 5.5. The pH can be brought to the desired value before or during the polymerization using conventional acids, such as hydrochloric acid, sulfuric acid or acetic acid, or using bases, such as sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, ammonia, ammonium carbonate, etc. It is preferable to bring the pH of the 15 aqueous polymer dispersions to from 5 to 7 after the polymerization by adding sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution or ammonia.

The concentration of the novel dispersions is, for example, from 20 10 to 40, preferably from 18 to 40, % by weight. A 25% strength aqueous polymer dispersion has, for example, a viscosity of from 3 to 300 mPa · s.

The novel dispersions have a very small particle size; for 25 example, it is below 120 nm. The mean particle size of the dispersed polymer particles is preferably from 50 to 100 nm. The particle size can be determined, for example, by laser correlation spectroscopy or by turbidity measurement.

30 In order to increase the shelf life of the aqueous polymer dispersions, it is advantageous to bind the heavy metal ions used in the redox system, after the polymerization, by adding at least one complexing agent. For example, complexing agents such as ethylenediaminetetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, 35 diethylenetriaminepentaacetic acid, polyaspartic acid, iminodisuccinic acid, citric acid or alkali metal or ammonium salts thereof are suitable for this purpose. The amount of complexing agents used depends on the amount of heavy metal salt which is to be complexed. Usually, the complexing agents are used 40 in an amount of from 1 to 10, preferably from 1.1 to 5, mole per mol of heavy metal ion.

The novel polymer dispersions are preferably used as surface sizes but can also be employed as engine sizes. They generally 45 have a weakly anionic charge character and only a slight tendency to frothing. They are suitable for the surface sizing of all paper qualities produced in practice, for example of

alum-containing or alum-free papers, papers filled with kaolin or chalk and base papers which contain groundwood or waste paper and can be produced under either acidic or neutral or alkaline conditions and may be unsized or presized in the paper pulp, for example with alkylketene dimer or alkenylsuccinic anhydride.

The novel dispersions can be processed by all methods customary for surface sizing and can be applied to the surface of paper in the size press liquor. Use in aqueous solution together with 5 to 20% by weight of starch and, if required, pigments and optical brighteners in the size press or in modern application units, such as a film press, speedsizer or gateroll, is customary.

The amount of size in the liquor depends on the desired degree of sizing of the papers to be finished. Usually, the concentration of the novel dispersions in the liquor is from 0.1 to 2.0% by weight of solid substance, preferably from 0.2 to 1.0% by weight. The amount applied to the paper is determined by the wet absorption of the unsized or presized papers. Wet absorption is to be understood as meaning the amount of size press liquor which, based on the dry fiber, can be absorbed by the latter and which can be influenced, inter alia, by the presizing in the paper pulp. Depending on the wet absorption, the amount of the solvent absorbed by the paper is in most cases from 0.03 to 1.2% by weight of solid substance, based on dry fiber, preferably from 0.1 to 0.8% by weight.

The size press liquor may additionally contain finely divided pigments for improving the printability, for example chalk, precipitated calcium carbonate, kaolin, titanium dioxide, barium sulfate or gypsum. Furthermore, the addition of optical brighteners for increasing the whiteness, with or without the addition of carriers, e.g. polyethylene glycol, polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone, is customary during use on graphic arts papers. The good compatibility of the novel dispersions with optical brighteners is particularly advantageous, so that papers having high whiteness can be obtained.

Also particularly advantageous is the nonsensitivity of the novel dispersions to the addition of electrolytes, such as sodium, calcium or aluminum ions, which may be present in the size press liquor in many cases, for example through migration from the base paper to be processed, or may be deliberately added for increasing the conductivity.



## 10

The novel size dispersions are particularly suitable for the production of graphic arts papers which are used for all conventional modern printing processes. In inkjet printing, for example, high ink adsorptivity and rapid drying without  
5 strike-through are required together with good ink hold-out, maintenance of high ink density and high resolution as well as good smudge resistance and water resistance. In color printing, crisp edges are required, and the individual colored inks must not run into one another and should have high color strength,  
10 brilliance and lightfastness. These requirements can be met in an outstanding manner by the novel dispersions.

The use of the papers finished with the novel dispersions in electrophotographic printing processes, such as in laser printers  
15 and copiers, simultaneously requires good toner adhesion, i.e. the toner must adhere with high smudge resistance to the paper. This requirement, too, can be met in an outstanding manner by the use of the novel dispersions, in particular on papers presized, for example, with alkyldiketene.

20

In the examples which follow, parts and percentages are by weight, unless otherwise evident from the context.

## Examples

25

## Preparation of novel polymer dispersions

## Example 1

30 In a polymerization vessel equipped with a stirrer, reflux condenser, metering apparatuses and means for working under a nitrogen atmosphere, 9 kg of starch (Amylex 15 Südstärke) and 29.78 kg of water were initially taken and were heated to 85°C 25 minutes while stirring. 0.12 kg of a 25% strength aqueous  
35 calcium acetate solution and 0.226 kg of a 0.015% strength commercial enzyme solution ( $\alpha$ -amylase) were then added. After 30 minutes, the enzymatic starch degradation was stopped by adding 0.6 kg of 100% pure acetic acid. The molecular weight  $M_n$  of the degraded starch was 6 000. 0.15 kg of a 10% strength aqueous  
40 iron(II) sulfate solution was then also added. The temperature of the reaction mixture was kept at 85°C. At this temperature, a mixture of 24.6 kg of styrene, 5.4 kg of 1,3-butadiene and 1.5 kg of tert-dodecyl mercaptan, 0.038 kg of a 40% strength aqueous emulsifier K 30 solution and 10.1 kg of water were then added in  
45 course of 120 minutes. Separately therefrom, 6 kg of a 15% strength hydrogen peroxide solution were added in the course of 30 minutes, and then 2 kg of a 15% strength hydrogen peroxide

## 11

solution in the course of 105 minutes. 1 kg of a 10% strength tertiary hydroperoxide solution was then metered in at 60°C in the course of 60 minutes. Thereafter, 0.225 kg of a 40% strength Trilon B solution and 1.2 kg of a 25% strength aqueous sodium hydroxide solution were added to the dispersion and the latter was then physically deodorized for 4 hours with 10 kg of steam per hour. An aqueous dispersion having a solids content of 40%, a light transmittance of 80 and a particle diameter of 114 nm was obtained.

10

## Example 2

In a polymerization vessel equipped with a stirrer, reflux condenser, metering apparatuses and means for working under a nitrogen atmosphere, 9 kg of starch (Amylex 15 Südstärke) and 29.78 kg of water were initially taken and were heated to 85°C in the course of 25 minutes while stirring. 0.12 kg of a 25% strength aqueous calcium acetate solution and 0.226 kg of a 0.21% strength commercial enzyme solution ( $\alpha$ -amylase) were then added.

After 30 minutes, the enzymatic starch degradation was stopped by adding 0.6 kg of 100% pure acetic acid. The molecular weight  $M_n$  of the degraded starch was 6 000. 0.15 kg of a 10% strength aqueous iron(II) sulfate solution was then also added. The temperature of the reaction mixture was kept at 85°C. At this temperature, a mixture of 24.6 kg of styrene, 5.4 kg of butadiene and 0.6 kg of terpinolene, 0.038 kg of a 40% strength aqueous emulsifier K 30 solution and 10.1 kg of water were then added in course of 120 minutes. Separately therefrom, 6 kg of a 15% strength hydrogen peroxide solution were added in the course of 30 minutes, and then 2 kg of a 15% strength hydrogen peroxide solution in the course of 105 minutes. 1 kg of a 10% strength tertiary hydroperoxide solution was then metered in at 60°C in the course of 60 minutes. Thereafter, 0.225 kg of a 40% strength Trilon B solution and 1.2 kg of a 25% strength aqueous sodium hydroxide solution were added to the dispersion and the latter was then physically deodorized for 4 hours with 10 kg of steam per hour. An aqueous dispersion having a solids content of 40%, a light transmittance of 94 and a particle diameter of 81 nm was obtained.

40

45

## 12

Comparative example 1 (example 1 of EP-A-0 735 065)

First process stage

- 5 500 parts of water were initially taken in a stirred double-jacket container having a blade stirrer, reflux condenser and N<sub>2</sub> feed line and 126 parts of potato starch acetate ester having a degree of substitution of 0.03 were added while stirring. Thereafter, 0.3 part of  $\alpha$ -amylase LP was added and the
- 10 mixture was heated to 80°C and kept at this temperature for 2 hours. After the addition of 3 parts of sodium peroxodisulfate, dissolved in 15 parts of water, a mixture of 30 parts of styrene, 15 parts of n-butyl acrylate and 1 part of acrylic acid was
- 15 metered in continuously over a period of 40 minutes. After the end of the feed, stirring was effected for a further 60 minutes at 80°C.

Second process stage

- 20 1 part of sodium hydroxymethanesulfinate, dissolved in 10 parts of water, was added at 80°C to the dispersion obtained in the first process stage. Immediately thereafter, a mixture of 90 parts of styrene and 45 parts of n-butyl acrylate, a mixture of 16 parts of trimethylammoniummethyl methacrylate chloride in 14
- 25 parts of water and a mixture of 3 parts of hydrogen peroxide in 35 parts of water were metered in continuously over a period of 150 minutes, beginning at the same time but separately from one another. After the end of the metering, stirring was effected for 20 minutes at 85°C and, after cooling, a coagulum-free polymer
- 30 dispersion having a solids content of 33%, a pH of 5.5 and a mean particle size of 110 nm was obtained.

Comparative example 2 (example 3 of EP-A-0 735 065)

35 First process stage

- 500 parts of demineralized water were initially taken in a stirred 1 l double-jacket container having a blade stirrer, reflux condenser and N<sub>2</sub> feed line and 315 parts of an oxidatively
- 40 degraded potato starch soluble at elevated temperatures were added while stirring. Thereafter, 0.3 part of  $\alpha$ -amylase LP was added and the mixture was heated to 80°C. This temperature was maintained for 2 hours and then 3 parts of 37% strength formaldehyde solution were added. After the addition of a further
- 45 3 parts of sodium peroxodisulfate, a mixture of 15 parts of styrene, 30 parts of n-butyl acrylate and 2 parts of acrylic acid

## 13

were metered in continuously in the course of 35 minutes.  
Polymerization was continued for a further hour.

## Second process stage

5

1 part of sodium hydroxymethanesulfinate, dissolved in 10 parts of water, was added at 82°C to the dispersion obtained in the first process stage. Immediately thereafter, a solution of 3 parts of hydrogen peroxide in 10 parts of water and a solution of 10 30 parts of trimethylammoniummethyl methacrylate chloride in 20 parts of water and a mixture of 90 g of styrene and 60 g of n-butyl acrylate were metered in continuously over a period of 120 minutes, beginning at the same time but separately from one another. Polymerization was continued for a further hour at this 15 temperature and, after the addition of 9 parts of 20% strength sodium hydroxide solution, a coagulum-free dispersion was obtained.

## Comparative example 3 (example 1 of EP-A-0 257 412)

20

31.8 g of an oxidatively degraded starch and 219 g of water were initially taken in a 1 l four-necked flask equipped with a stirrer, reflux condenser, metering apparatuses and means for working under a nitrogen atmosphere and were heated to 85°C in the 25 course of 30 minutes while stirring. 1 g of a 1% strength aqueous calcium acetate solution and 1.6 g of a 1% strength commercial enzyme solution ( $\alpha$ -amylase) were then added. After 20 minutes, the enzymatic starch degradation was stopped by adding 4 g of glacial acetic acid. The intrinsic viscosity of the starch after 30 this treatment was 0.21 dl/g. 7 g of a 1% strength aqueous iron(II) sulfate solution and 0.34 g of a 30% strength hydrogen peroxide were also added. The temperature of the reaction mixture was kept at 85°C. At this temperature, a mixture of 40 g of acrylonitrile and 33.5 g of n-butyl acrylate was then added in 35 the course of 1 hour and, separately therefrom, 61 ml of a 0.7% strength hydrogen peroxide solution were then added, likewise in the course of one hour. After all the monomers had been metered in, polymerization was continued for a further hour at 85°C. A dispersion having a solids content of 26.3% was obtained. The 40 light transmittance of the dispersion was 96%.

## Comparative example 4 (example 2 of JP-A-58/115-196)

500 parts of a 6.6% strength aqueous solution of an oxidatively 45 degraded potato starch were initially taken in a 2 l flask provided with a stirrer and a reflux condenser. The degraded starch had an intrinsic viscosity  $\eta_i$  of 0.27 dl/g and a degree of

## 14

substitution of 0.034 mol of carboxyl group per mole of glucose unit. 44 parts of styrene, 71.7 parts of n-butyl acrylate and 21.7 parts of tert-butyl acrylate as well as 3 parts of potassium peroxodisulfate in 50 parts of water were then added to the initially taken mixture heated to 80-90°C. An anionic polymer dispersion having a solids content of 25% and a light transmittance of 90 was obtained.

Comparative example 5 (cationic dispersion 2 of EP-A-0 307 816)

20.7 parts of an 82% strength aqueous cationic potato starch ( $\eta_i = 0.1$  dl/g, degree of substitution 0.025 mol of nitrogen per mole of glucose unit) were dissolved in 133 parts by weight of water at 85°C while stirring in a polymerization vessel equipped with a stirrer, metering apparatuses and a means for working under nitrogen. 3.7 parts of glacial acetic acid and 0.03 part of iron sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) were added, followed by 0.8 part of 30% strength hydrogen peroxide and, after 20 minutes, 0.8 g of 30% strength hydrogen peroxide. An emulsion of 44 parts of n-butyl acrylate and 39 parts of styrene in a solution of 0.045 part of sodium laurylsulfate in 29 parts of water and, beginning simultaneously therewith, from a second feed vessel, 14 parts of a 5.5% strength hydrogen peroxide solution were then metered in the course of 2 hours. After the end of the monomer addition and the hydrogen peroxide addition, the reaction mixture was polymerized for a further hour at 85°C. A cationic dispersion having a solids content of 34% and a light transmittance of 86 was obtained.

The aqueous polymer dispersions prepared according to examples 1 and 2 and comparative examples 1 to 5 were tested with respect to their efficiency as surface sizes for paper. In each case, the Cobb value according to DIN 53132 and the ink flotation time according to DIN 53126 were determined.

The test paper used was a non-presized paper filled with PCC (precipitated calcium carbonate) and comprising 70% of birch sulfate and 30% of pine sulfate. In order to determine the surface sizing effect of the aqueous polymer dispersions prepared according to the examples and the comparative examples, said dispersions were each diluted to a polymer content of 2 g/l and applied with the aid of a size press to the test paper described above. The test papers were then dried and conditioned and were tested by the methods mentioned above. The values determined for the ink flotation time and the Cobb value are shown in the table. The lower the Cobb value and the longer the ink flotation time, the more efficient is the size:

15

	Size prepared according to	Cobb / g/m <sup>2</sup>	Ink flotation time / min.
	Example 1	27	35
5	Example 2	33	35
	Comparative example 1	92	0
	Comparative example 2	106	0
	Comparative example 3	48	7
	Comparative example 4	40	12
10	Comparative example 5	55	4

15

20

25

30

35

40

45

Aqueous polymer dispersions based on copolymers of vinylaromatics and butadiene, their preparation and their use as sizes for paper

## 5 Abstract

Aqueous polymer dispersions which are obtainable by free radical copolymerization of

- 10 (a) from 0.1 to 99.9% by weight of styrene and/or methylstyrene,  
(b) 0.1-99.9% by weight of 1,3-butadiene and/or isoprene and  
(c) from 0 to 40% by weight of other ethylenically unsaturated  
copolymerizable monomers, the sum of the monomers (a), (b)  
and (c) always being 100;

15

in the presence of from 10 to 40% by weight, based on the  
monomers used, of at least one degraded starch having a molecular  
weight Mn of from 500 to 40 000 and of water-soluble redox  
catalysts are prepared by free radical copolymerization of the

- 20 monomers (a), (b) and, if required, (c) in an aqueous medium in  
the presence of a degraded starch having a molecular weight Mn of  
from 500 to 10 000 and redox initiators and are used as engine  
sizes and surface sizes for paper.

25

30

35

40

45